

PROCESSING AGENT FOR WASTE GAS AND TREATMENT OF THE GAS

Patent number: JP8192024
Publication date: 1996-07-30
Inventor: HOSHIKAWA MAKI; ARITSUKA MAKOTO; KOHARA SADAICHI; HARADA ISAO
Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC
Classification:
- international: B01D53/46; B01D53/34; B01D53/86; B01J20/08
- european:
Application number: JP19950007022 19950120
Priority number(s):

Abstract of JP8192024

PURPOSE: To completely remove a silane gas in a waste gas from a semiconductor device by using a processing agent mainly containing one or more kinds of one of solid metallic hydroxides and solid metallic basic carbonates or solid metallic carbonates. **CONSTITUTION:** The solid metallic carbonates or solid metallic basic carbonates to be used are, for example, carbonates or basic carbonates of metals of at least one or more kinds selected from Cu, Zn, Mn, Fe, Co or Ni and the metallic hydroxides are constituted of the same metallic kinds including Al. In the case of the practical treating operation, these metallic hydroxides or carbonates are packed into a packed bed and the waste gas containing the silane based gas is passed through the packed layer and treated preferably while heating the packed layer. In this case, the processing agent is fine and has preferably $\geq 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ surface area to improve gas phase contact ability with the silane gas. As a result, the silane gas discharged from the semiconductor device is made harmless.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-192024

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) IntCl ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/46				
53/34	Z A B			
53/86	Z A B			

B 0 1 D 53/ 34 1 2 0 A

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-7022

(22) 出願日 平成7年(1995)1月20日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 星川 真樹

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 在塚 眞

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 菰原 定一

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスの処理剤及び処理方法

(57) 【要約】

【構成】 固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩の何れか一種又は二種以上を主体として含有するシラン系ガスを含む排ガスの処理剤又は処理方法に関する。

【効果】 半導体工業から排出されるシラン系ガスの無害化が可能。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩の何れか一種又は二種以上を主体として含有することを特徴とするシラン系ガスを含む排ガスの処理剤。

【請求項2】 固体金属水酸化物が、Al、Cu、Zn、Mn、Fe、Co又はNiからなる群より選択される少なくとも一種又は二種以上の金属の水酸化物である請求項1記載の処理剤。

【請求項3】 固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩が、Cu、Zn、Mn、Fe、Co又はNiからなる群より選択される少なくとも一種又は二種以上の金属の炭酸塩又は塩基性炭酸塩である請求項1記載の処理剤。

【請求項4】 請求項1～3記載の処理剤を用いシラン系ガスを含む排ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシラン系排ガスを処理するための処理剤及び処理剤を用いた処理方法に関する。さらに詳しくは、半導体製造用シラン系ガスの排ガスと接触せしめて処理するため固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩を主体とする処理剤及びそれを用いた処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】今日の半導体工業の発展はめざましく、超LSI、化合物半導体、アモルファス太陽電池など、まさに日進月歩の技術革新を続けており、半導体製造用ガス使用量も増大しつつある。かかる半導体製造用ガス、特にモノシラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)、トリシラン(Si_3H_8)等のシラン系ガスは、熱分解、光分解、プラズマ分解等の方法により、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜等の形成に不可欠なガスである。しかしながら、かかるガスは反応性、自然発火性が強い上に、例えば、モノシランの場合、吸収により呼吸器を激しく刺激するなど毒性が強く、若し高濃度で外部に放出されるならば、人体および自然環境への悪影響ははかりしれないものがある。そのため、我国においては、良好な作業環境の保持、自然環境の破壊の防止を目的として、半導体工業における排ガス中のシラン系ガス濃度の規制が強化されつつある。しかも米国においては、「米国産業衛生監督官会議」がモノシランの作業環境濃度を0.5ppmと設定するなど激しい規制が実施されることになっている。

【0003】通常、半導体製造用には、水素、ヘリウム、アルゴン、窒素などのガスでシラン系ガスを数%から数十%に希釈したガスが用いられることが多いが、時には、希釈しない100%のシラン系ガスが用いられることもある。

【0004】半導体製造装置は、その膜成長の方法により常圧法と減圧法とに大別されている。常圧法の場合、シラン系ガスを高濃度を含むガスが大量に排出されるが、通常、排ガスを空気と混合して燃焼させる様工夫された装置によって処理したり、水酸化アルカリ水溶液と接触する方法(特開昭56-84619号公報、同57-94323号公報)等の手段によってシラン系ガス濃度をできる限り低減処理した後、大気放出している。

【0005】一方、減圧法の場合は、量産性があり薄い均一膜が得られる利点はあるが、反応室(膜形成室)と排ガス処理装置の間に真空ポンプが介在するため、真空ポンプに未反応シランガスが混入してポンプの故障、劣化、発火等のトラブルを生起する可能性がある。このため、反応室と真空ポンプの間に高温加熱されたアルミニウムなどの金属フィルターを取付けシランガスを処理するなどの方法が採られている(特開昭53-99071号公報)。

【0006】しかしながら、これら従来技術である燃焼による方法、水酸化アルカリ水溶液と接触処理する方法あるいは金属フィルターによる処理方法などによって処理される排ガス中には、尚、5ppm以上の高濃度のシラン系ガスが残存し、この数値は自然環境の保護、労働安全衛生上の見地からは看過し得ないものである。

【0007】のみならず、金属フィルターを用いる方法では、さらに600℃以上に加熱しなければならないなどの制約もある。したがって、常温法のみならず減圧法においても使用し得る方法であって、かつ排ガス中のシラン系ガスを少なくとも0.5ppm、好ましくは0.1ppm程度まで完全に除去する技術の開発が期待されている所以である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の目的は、半導体製造装置の排ガス中のシラン系ガスをほぼ完全に除去する手段を提供することにある、半導体製造方法装置からのシラン系ガスを含む排ガスを、実質的に零とするための、シラン系ガスの処理剤及び処理方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するため、固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩に着目し、半導体装置から排出されるシラン系ガスを含む排ガスを実質的に零にする処理剤及び処理方法を完成させた。即ち、本発明は固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩の何れか一種又は二種以上を主体として含有することを特徴とするシラン系ガスを含む排ガスの処理剤及び処理方法に関する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のシラン系ガスとは、モノシラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)、トリシラン(Si_3H_8)、ホスフィ

3

ン (PH_3)、アルシン (AsH_3)、ジボラン (B_2H_6) 等の半導体製造工業から排出される排ガスをいう。

【0011】本発明に用いる固体金属水酸化物としては、Al、Cu、Zn、Mn、Fe、Co及びNiの金属の水酸化物が挙げられる。また、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩としては、Cu、Zn、Mn、Fe、Co及びNi金属の炭酸塩又は塩基性炭酸塩が挙げられる。これら固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩は、それらが単独で、あるいは混合して用いられる。若しくは、一般的に担体として知られている物質、例えば Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、ゼオライトなどに担持したものでよい。

【0012】一方、本発明に用いている固体金属塩基性炭酸塩は次のような物質である。金属の塩基性炭酸塩は一般的に $\text{M}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$ で与えられる。Mを銅 (Cu) として例をあげると、Cuの固体金属塩基性炭酸銅についてはクジャク石型と呼ばれるものとラン銅鉱型と呼ばれるものが知られている。前者は組成式が $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ であり、後者は $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ である。合成法の違いによりこのように固体金属塩基性炭酸塩は複数の形態をとるが、用いるのはどの形態のものでもかまわない。

【0013】本発明の処理剤は、前記の固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩の粒子を主体とするものであって、実際の処理操作を行う場合には、これを充填層に充填し、該充填層にシラン系ガスを含有する排ガスを通気処理する。この場合、処理剤たる固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩を微細なものとし $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもたせ、シラン系ガスとの気固接触能を向上させることが望ましい。なお、固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩の粒子としては、特に規定するものでなく、通常の試薬または工業薬品として入手できるものが好適に使用される。これらは、そのまま使用することもできるが、より微細な粒子に粉碎したり、所望の組成で混練したり、さらに適当な形状に成形してもよい。また、常法により、目的とする固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩に対応する可溶性の金属化合物の溶液から該金属化合物を沈殿せしめ、分離・乾燥して固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩としてもよい。

【0014】また、処理剤たる固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩の排ガス処理能力を高めるため、処理温度は高い方が通常より効果的である。したがって、充填層で操作する場合は、充填層の加熱を行ないながら排ガスを送入することが好ましい。しかしながら、処理剤を構成する固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩の種類によって、かかる加熱を全く必要とせず、室温にても十分にそ

4

の排ガス除去機能を果し得るものもあり、また処理すべきシラン系排ガスの濃度や目的とする除去率によっては、必ずしも必要不可欠なものではない。なお、実施例に示す如く本発明における固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩を主体とする処理剤による処理方法においては、排ガス中のシラン系ガス濃度を 0.1 ppm 以下、すなわち、検出限界以下に処理することができる。

【0015】本発明の処理剤を使用し、例えばこれを充填層に充填し操作する場合の充填層としては、I系列の充填層でも十分ではあるが、充填物の再生や交換等の操作上の観点からこれを複数並列方式とし、それぞれを処理層、再処理層とし相互に切り換えて使用するのが望ましい。

【0016】なお、実際の半導体製造においては、シラン系ガスによるシリコン膜に、砒素、ホウ素、リン等のドーピングをしばしば行うので、シラン系ガスとともにドーパントたるアルシン、ホスフィンまたはジボランを含有している排ガスが排出されるが、本発明の処理剤を使用すれば、かかるドーブ用ガスとして利用されるホスフィン、ジボランまたはアルシン等のガスについてもシラン系ガスと共に除去することができるという利点を有する。

【0017】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

MnCO_3 粉を小型タブレットマシンで $4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の円柱状タブレットを成型した。次に、長さ 500 mm 、内径 25 mm の SUS製のカラムを用い、両側にガス導入管、排ガス出口管を備えた装置を使用し、カラムの中央部に、タブレットを 100 cc 充填し、ガス導入管より N_2 ガスで 113 ppm に希釈された SiH_4 ガスを常温で通気処理した。排ガス出口管より出るガス中のモノシラン濃度をガスクロマトグラフィーで分析した結果、モノシランは検出されず除去効果が認められた。分析は光イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフィーにより行った。分離カラムは Porapak-T であり、モノシランの検出限界は 0.1 ppm である。

【0018】実施例2～13

各固体金属水酸化物、固体金属炭酸塩又は固体金属塩基性炭酸塩を実施例1と同様の装置を使用し、同様の方法で処理を行った。結果を表1に示す。

【0019】実施例14～26

純ジシランガスを窒素ガスで希釈し、 108.5 ppm のジシラン含有ガスを調製した。ついで、実施例1と同様の装置を使用し、同様の方法で処理を行った。結果を表2に示す。ジシランのガスクロマトグラフィーによる分析の検出限界は 0.1 ppm である。

【0020】

【表1】

実施例	処理剤の種類	処理ガス中のモノシラン濃度
1	MnCO_3	ND
2	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	ND
3	ZnCO_3	ND
4	FeCO_3	ND
5	$\text{Co}_3(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ND
6	$\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ND
7	$\text{Al}(\text{OH})_3$	ND
8	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	ND
9	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	ND
10	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	ND
11	$\text{FeO}(\text{OH})$	ND
12	$\text{Co}(\text{OH})_2$	ND
13	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	ND

注 NDは不検出を示す 以下同様

【0021】

【表2】

実施例	処理剤の種類	処理ガス中のジシラン濃度
14	$MnCO_3$	ND
15	$Cu_2(OH)_2CO_3$	ND
16	$ZnCO_3$	ND
17	$FeCO_3$	ND
18	$Co_3(OH)_4(CO_3)_2 \cdot H_2O$	ND
19	$Ni_2(OH)_2CO_3 \cdot 4H_2O$	ND
20	$Al(OH)_3$	ND
21	$Cu(OH)_2$	ND
22	$Zn(OH)_2$	ND
23	$Mn(OH)_2$	ND
24	$FeO(OH)$	ND
25	$Co(OH)_2$	ND
26	$Ni(OH)_2$	ND

【0022】実施例27～28

$Cu_2(OH)_2CO_3-Al(OH)_3$ 剤について、実施例1と同様の装置を用し、同様の方法でモノシラン及びジシランの処理を行った。その結果、モノシラン及びジシランとも検出されなかった。

【0023】比較例1～6

*実施例において用いたモノシラン又はジシラン含有ガスをガラスビーズ、銀砂及び天然水晶の充填層に通気し、実施例1と同様の方法で処理を行った。結果を表3（モノシラン）、表4（ジシラン）に示す。

【0024】

【表3】

比較例	処理剤の種類	処理ガス中のモノシラン濃度
1	ガラスビーズ	113
2	銀砂	113
3	天然水晶	113

比較例	処理剤の種類	処理ガス中のジシラン濃度
4	ガラスビーズ	108.5
5	銀砂	108.5
6	天然水晶	108.5

【0026】実施例29～31

実施例1と同様の装置を使用し、充填剤として $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ を用いて、被処理ガスとして表5に示すガスを用いて処理を行った。分析は SiH_4 、 AsH_3 及び PH_3 については実施例1と同様に行い、 B_2H_6 はガスクロマトグラフィーによる分析ができなかったため、西独ドレーゲル社製ドレーゲル検知管にてサン*

*ブリングし、ガス分析した。結果を表5に示す。本発明の処理剤を使用すれば、シランガス中にドーパントたるホスフィン、アルシン及びジボランを含有しても、シランガスとともに除去することができた。

【0027】

【表5】

ガス 組成 実施例	被処理ガス組成 (ppm)				処理後のガス組成 (ppm)			
	SiH_4	AsH_3	PH_3	B_2H_6	SiH_4	AsH_3	PH_3	B_2H_6
29	113	27	—	—	ND	ND	—	—
30	113	—	23	—	ND	—	ND	—
31	113	—	—	22	ND	—	—	ND

【0028】実施例32～34

実施例1と同様の装置を使用し、充填剤として $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3-\text{Al}(\text{OH})_3$ (Cu/Al 原子比=9)を用いて、被処理ガスとして表6に示すガスを用いて処理を行った。分析は SiH_4 、 AsH_3 及び PH_3 については実施例1と同様に行い、 B_2H_6 はガスクロ分析ができなかったため、西独ドレーゲル社製ドレ

ーゲル検知管にてサンプリングし、ガス分析した。結果を表6に示す。本発明の処理剤を使用すれば、シランガス中にドーパントたるホスフィン、アルシン及びジボランを含有しても、シランガスとともに除去することができた。

【0029】

【表6】

11

12

ガス 組成 実施例	被処理ガス組成 (ppm)				処理後のガス組成 (ppm)			
	SiH ₄	AsH ₃	PH ₃	B ₂ H ₆	SiH ₄	AsH ₃	PH ₃	B ₂ H ₆
3 2	113	27	—	—	N D	N D	—	—
3 3	113	—	23	—	N D	—	N D	—
3 4	113	—	—	22	N D	—	—	N D

【0030】

【発明の効果】本発明によれば従来技術では達成されなかった、半導体工業から排出されるシラン系ガスの無害化を簡単に可能にしたものである。しかも従来、困難で

あったドーパントたるアルシン、ホスフィン又はジボランを含有している排ガスも、本発明の処理剤を使用すれば、シランガスと共に除去することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 0 1 J 20/08

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/36

Z A B Z

(72) 発明者 原田 功

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三
井東圧化学株式会社内